

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. November 2017 (16.11.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/194537 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 7/04 (2006.01)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/061053

(22) Internationales Anmeldedatum:
09. Mai 2017 (09.05.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16169332.0 12. Mai 2016 (12.05.2016) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: **RITTERMEIER, Andre**; Theodor-Storm-Str.
14, 51373 Leverkusen (DE). **BURBACH, Thomas**; Schu-
bertstrasse 3, 50181 Bedburg (DE).

(74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG, Gebäude 4825, 51365
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

(54) Title: PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF HYDROGEN CHLORIDE WITH OXYGEN

(54) Bezeichnung: PHOTOKATALYTISCHE OXIDATION VON CHLORWASSERSTOFF MIT SAUERSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of chlorine by means of photocatalytic oxidation of gaseous hydrogen chloride with oxygen as an oxidizing agent, in which the reaction is started on the surface of a photocatalyst by the action of UV radiation in a selective energy range.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch photokatalytische Oxidation von gasförmigem Chlorwasserstoff mit Sauerstoff als Oxidationsmittel beschrieben bei dem die Reaktion auf der Oberfläche eines Photokatalysators durch Einwirkung von UV-Strahlung in einem selektiven Energiebereich gestartet wird.



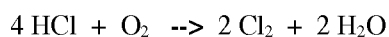
WO 2017/194537 A1

Photokatalytische Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch photokatalytische Oxidation von gasförmigem Chlorwasserstoff mit Sauerstoff als Oxidationsmittel. Die zum Stand der Technik vergleichsweise niedrigen Temperaturen in dem neuen Verfahren erlauben aufgrund der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts das Erreichen sehr hoher HCl-Umsetzungsgrade und damit eine effizientere Aufarbeitung der Reaktionsprodukte.

Bei der Herstellung vieler organischer Verbindungen sowie bei der Herstellung von Rohstoffen für die Produktion von Polymeren wird in der Produktionskette Chlor (Cl₂) als Reaktionspartner eingesetzt. Bei der Umwandlung der chlorhaltigen Zwischenprodukte in chlorfreie Endprodukte entsteht häufig Chlorwasserstoff (HCl) als Nebenprodukt. Ein Beispiel für diese Reaktionskette ist die Herstellung von Polyurethanen über Phosgen als Zwischenprodukt. Die weitere Nutzung des anfallenden Chlorwasserstoffs kann z.B. durch Vermarktung der wässrigen Lösung (Salzsäure) oder durch Verwendung des Chlorwasserstoffs bei Synthesen anderer chemischer Produkte erfolgen. Die anfallenden Mengen an Chlorwasserstoff können jedoch nicht immer vollständig am Ort seines Anfalls genutzt werden. Ein Transport von Chlorwasserstoff oder Salzsäure über weite Wege ist unwirtschaftlich. Die Entsorgung des Chlorwasserstoffs durch Neutralisation mit Lauge ist technisch möglich, aus wirtschaftlicher und ökologischer Sicht jedoch ebenfalls unattraktiv. Aus ökonomischen und ökologischen Gründen ist daher eine Produktion mit einem geschlossenen Chlorkreislauf wünschenswert. Dieser sollte das Recycling von Chlorwasserstoff zu Chlor beinhalten. Wegen der essentiellen Rolle der Chlorchemie in der chemischen Industrie und wegen der großen anfallenden Mengen an Chlorwasserstoff in der Größenordnung von $\geq 10^9$ kg/a allein in Deutschland besitzen Technologien zum HCl-Recycling eine enorme wirtschaftliche Bedeutung.

HCl-Recyclingverfahren sind Stand der Technik (vgl. Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim, 4. Auflage 1975, Bd. 9, S. 357 ff. oder Winnacker-Küchler: Chemische Technik, Prozesse und Produkte, Wiley-VCH Verlag, 5. Auflage 2005, Bd. 3, S. 512 ff.); Dazu zählen insbesondere die Elektrolyse von Salzsäure sowie die Oxidation von Chlorwasserstoff. Das von Deacon 1868 entwickelte Verfahren der katalytischen Chlorwasserstoffoxidation mit Sauerstoff in einer exothermen Gleichgewichtsreaktion stand am Anfang der technischen Chlorchemie:



Durch die Chloralkalielektrolyse wurde das Deacon-Verfahren jedoch stark in den Hintergrund gedrängt. Nahezu die gesamte Produktion von Chlor erfolgte durch Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen [Ullmann Encyclopedia of industrial chemistry, seventh release, 2006]. Die Attraktivität des Deacon-Verfahrens nimmt jedoch in jüngster Zeit wieder zu, da der weltweite

Chlorbedarf stärker wächst als die Nachfrage nach Natronlauge. Dieser Entwicklung kommt das Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff entgegen, das von der Natronlaugenherstellung entkoppelt ist. Darüber hinaus fällt Chlorwasserstoff in großen Mengen beispielsweise bei Phosgenierungsreaktionen, etwa bei der Isocyanat-Herstellung, als
5 Koppelprodukt an.

Die Deacon-Reaktion kann entweder bei hohen Temperaturen ($>700^{\circ}\text{C}$) rein thermisch oder in Gegenwart von Katalysatoren bei einer Temperatur von 300 bis 450°C durchgeführt werden. Die rein thermische Deacon-Reaktion wird für ein HCl-Recycling im technischen Maßstab nicht genutzt.

10 Die ersten Katalysatoren für die HCl-Gasphasenoxidation enthielten Kupfer in der oxidischen Form als Aktivkomponente und waren bereits durch Deacon in 1868 beschrieben worden. Diese Katalysatoren deaktivierten rasch, weil die Aktivkomponente sich unter den hohen Prozesstemperaturen verflüchtigte.

Auch die HCl-Gasphasenoxidation mittels Chromoxid-basierten Katalysatoren ist bekannt. Jedoch
15 neigen Chrom-basierte Katalysatoren dazu unter oxidierenden Bedingungen Chrom(VI)Oxide auszubilden, die sehr giftig sind und technisch aufwendig von der Umgebung fern gehalten werden müssen. Darüber hinaus wird in anderen Veröffentlichungen eine kurze Laufzeit unterstellt (WO 2009/035234 A, Seite 4, Zeile 10).

Ruthenium-basierte Katalysatoren für die HCl-Gasphasenoxidation wurden zum ersten Mal 1965
20 beschrieben, jedoch war die Aktivität dieser $\text{RuCl}_3/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren recht gering (siehe: DE 1567788 A1). Weitere Katalysatoren mit den Aktivkomponenten Rutheniumdioxid, Mischoxiden des Rutheniums oder Rutheniumchlorid in Kombination mit verschiedenen Trägeroxiden, wie Titandioxid oder Zinndioxid wurden auch schon beschrieben (siehe z.B.: EP 743277A1, US-A-5908607, EP 2026905 A1 und EP 2027062 A2).

25 Die Deacon-Reaktion verläuft exotherm (Standardreaktionsenthalpie -57 kJ/mol Chlor) und reversibel. Bei der für technische Prozesse erforderlichen Reaktionstemperatur von $\geq 300^{\circ}\text{C}$ liegt das Reaktionsgleichgewicht nicht mehr vollständig auf der Produktseite. Aus den bekannten thermodynamischen Daten der Reaktion folgt, dass z.B. bei 350°C Reaktionstemperatur, 0,1 MPa Gasdruck und stöchiometrischen Eduktverhältnissen ($\text{HCl} : \text{O}_2 = 4 : 1$ Mole/Mol) ein maximaler
30 HCl-Umsetzungsgrad von rund 85 % erreichbar ist. Ein höherer HCl-Umsatz ist nur durch einen Sauerstoffüberschuss erreichbar, jedoch um den Preis höherer Aufwendungen für die Aufbereitung der Reaktionsprodukte. Könnte man die Reaktionstemperatur auf 150°C absenken, wäre ein Gleichgewichtsumsatz von bis zu 99 % möglich.

- Um die Reaktionstemperaturen bis in den thermodynamisch günstigen Bereich ($< 300^{\circ}\text{C}$) absenken zu können, wurden sogenannte nichtthermische Anregungsquellen untersucht. Derartige Verfahrensprinzipien sind beispielsweise in Stiller (W. Stiller: Nichtthermisch aktivierte Chemie. Birkheuser Verlag, Basel, Boston, 1987, S. 33-34, S. 45-49, S122-124, S. 138-145.) beschrieben.
- 5 HCl-Oxidationsverfahren mit nichtthermischer Aktivierung sind in den Schriften JP 5 907 3405, RU A 2253 607, DD 88 309, SUA 180 1943, Cooper et al. (W. W. Cooper, H. S. Mickley, R. F. Baddour: Oxidation of hydrogen chloride in a microwave discharge. Ind. Eng. Chern. Fundam. 7(3), 400-409 (1968).), van Drumpt (J. D. van Drumpt: Oxidation of Hydrogen Chloride with Molecular Oxygen in a Silent Electrical Discharge. Ind. Eng. Chern. Fundam. 22(4), 594-595
- 10 (1972)) und DE 10 2006 022 761 AI beschrieben. Sie basieren überwiegend auf der photochemischen Aktivierung eines der beiden Reaktionspartner, HCl oder O_2 . JP 59-73 405A beschreibt die Photooxidation von gasförmigem Chlorwasserstoff, wobei zur Anregung der Reaktanden gepulste Laserstrahlung oder eine Hochdruck-Quecksilberdampf Lampe oder auch eine Kombination der beiden genannten Photonenquellen eingesetzt wird.
- 15 In RU 2 253 607 wird ebenfalls ein photochemisches Verfahren zur Chlorherstellung beschrieben, bei dem ein HCl-Luft-Gemisch durch einen Rohrreaktor strömt und die Aktivierung der Reaktanden in einer Reaktionszone durch einen Quecksilberdampfstrahler erfolgt.
- EP1914199 beschreibt ein Verfahren zur Chlorherstellung aus einem gasförmigen Chlorwasserstoff und Sauerstoff enthaltendem Gemisch unter Einwirkung von ultravioletter Strahlung, bei einer
- 20 Wellenlänge im Bereich von 165 nm bis 270 nm bei einer Dichte der ultravioletten Strahlung von $(10-40) \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}^2$ und einem Druck von nicht mehr als 0,1 MPa. Die Oxidation des Chlorwasserstoffs erfolgt durch den aktivierten Sauerstoff unter Bildung des Zielprodukts. Es werden fast quantitative Umsetzungsgrade behauptet, ohne dass es zu einer Erwärmung des Produktgemisches kommt. Es wird nicht genannt, welcher Energieaufwand für die
- 25 Anregungsquellen (UV oder Elektronen) zur Erzielung der genannten Umsetzungsgrade notwendig ist. Weiterhin finden sich keine Angaben zur Verweilzeit der Reaktanden oder der Größe der eingesetzten Reaktionsapparate. Der Hauptreaktionsweg erfolgt gemäß der Anmeldung über angeregte (einzelne) Sauerstoffatome, Ozon wird nur als Nebenprodukt der Sauerstoff-Anregung genannt.
- 30 DD 88 309 A beschreibt eine katalysierte HCl-Oxidation bei $150^{\circ} - 250^{\circ}\text{C}$, die zusätzlich durch den Einsatz von nicht näher definierter UV-Strahlung unterstützt wird.
- In der Schrift DE 10200 602 276 A1 wird ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten aus Phosgen und wenigstens einem Amin und Oxidation des dabei anfallenden Chlorwasserstoffs mit Sauerstoff zu Chlor, wobei das Chlor zur Herstellung des Phosgens
- 35 rückgeführt wird, beschrieben. Die Schrift geht insbesondere aus von Verfahren zur Herstellung

von Chlor durch nichtthermische aktivierte Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, bei denen aus dem bei der Umsetzung entstehenden Gasgemisch, bestehend wenigstens aus den Zielprodukten Chlor und Wasser, nicht umgesetztem Chlorwasserstoff und Sauerstoff sowie ggf. weiteren Nebenbestandteilen wie Kohlendioxid und Stickstoff Chlor entnommen und in die Phosgenherstellung rückgeführt wird.

Hauptnachteil der bisher beschriebenen nichtthermischen HCl-Oxidationsprozesse ist ihre unbefriedigende Energieeffizienz. In keinem Fall ist ein hinreichend hoher HCl-Umsetzungsgrad (> 90%) beschrieben worden, wie er mit der vorliegenden Erfindung angestrebt wird.

In der Schrift WO 2010 020 345 A1 wird ein Verfahren zur heterogen katalysierten Oxidation von Chlorwasserstoff mittels Sauerstoff enthaltender Gase beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gasgemisch bestehend mindestens aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff einen geeigneten festen Katalysator durchströmt und gleichzeitig der Einwirkung eines nichtthermischen Plasmas ausgesetzt wird.

Jedoch wird auch hier ein hinreichend hoher HCl-Umsatzgrad von 90 % nur bei einer Temperatur von 350 °C erreicht. Bei 150 °C sank der HCl-Umsatzgrad sogar auf 63 % ab.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zum Recycling von Chlorwasserstoff zu Chlor zur Verfügung zu stellen, welches einfach, sicher und energieeffizient betrieben werden kann. Insbesondere soll ein sehr hoher Chlorwasserstoff-Umsetzungsgrad (insbesondere mindestens 90%) auch bei nachlassender Aktivität eines Oxidationskatalysators erreicht werden, um so die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte zu vereinfachen und die Anlagenkapazität über lange Betriebsperioden hoch zu halten.

Die oben dargestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine heterogen photokatalysierte Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff insbesondere bei niedriger Katalysatortemperatur gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur heterogen photokatalysierten Oxidation von Chlorwasserstoff mittels einer UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gasgemisch wenigstens aus Chlorwasserstoff, Sauerstoff und ggf. weiteren Nebenbestandteilen erzeugt und über einen festen Photo-Katalysator geleitet wird und die Reaktion auf der Oberfläche des Katalysators durch Einwirkung von UV-Strahlung in einem selektiven Energiebereich gestartet wird.

In einer bevorzugten Ausführung des neuen Verfahrens umfasst die UV Strahlung, die für die photokatalysierte Oxidation eingesetzt wird, einen Energiebereich von 3,2 bis 4 eV, bevorzugt von 3,26 bis 3,94 eV.

In einer besonders bevorzugten Ausführung des neuen Verfahrens wird die UV-Strahlung mittels UV-LED-Lampen erzeugt.

Der Photo-Katalysator weist bevorzugt mindestens ein photoaktives Material wie ein Übergangsmetall oder Übergangsmetalloxid oder ein Halbleitermaterial auf. Photoaktiv im Sinne
5 der Erfindung ist ein Material das bei Bestrahlung mit UV-Strahlung die Reaktionsenergie für die Umwandlung von molekularem Sauerstoff (O_2) zu einer aktiven Sauerstoffspezies auf der Oberfläche des Katalysators erzeugt.

In einem bevorzugten Verfahren wird ein Photo-Katalysator eingesetzt, der als zusätzliche katalytische Aktivkomponente (hier auch als Co-Katalysator bezeichnet) Metalle aufweist, die auch
10 in der thermokatalytischen HCl-Oxidation aktiv sind, wie z.B. Metalle der 1., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente oder Oxide, Oxidchloride oder Chloride der Metalle der 1., 3., 6., 7. oder 8. Nebengruppe, oder Mischungen dieser Metalle oder Metallverbindungen. Besonders bevorzugt wird als Co-Katalysator mindestens eine Verbindung aus der Reihe: $CuCl_2$, $FeCl_3$, Cr_2O_3 , Chromoxidchlorid, RuO_2 , Rutheniumoxidchlorid, $RuCl_2$, CeO_2
15 und Ceroxidchlorid eingesetzt.

Ganz besonders bevorzugt wird als Co-Katalysator für die photokatalysierte Oxidation ein oder mehrere Katalysatoren ausgewählt aus der Reihe: Rutheniumoxid, Rutheniumchlorid und Rutheniumoxidchlorid eingesetzt.

Besonders bevorzugt weist der Photo-Katalysator mindestens ein photoaktives Material auf,
20 bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Reihe: $AlCuO_2$, $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$, $Al_xIn_{1-x}N$, AlN , B_2O_3 , $BaTiO_3$, CdS , CeO_2 , Fe_2O_3 , GaN , Hg_2SO_4 , $In_xGa_{1-x}N$, In_2O_3 , $KTaO_3$, $LiMgN$, $NaTaO_3$, Nb_2O_5 , NiO , $PbHfO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $Sb_4Cl_2O_5$, Sb_2O_3 , SiC , SnO_2 , $SrCu_2O_2$, $SrTiO_3$, TiO_2 , WO_3 , ZnO , ZnS , $ZnSe$, welches sich durch Bestrahlung mit UV-Licht aktivieren lässt.

25 Die Reaktionstemperatur der photokatalytischen HCl-Oxidation mit UV-Strahlung wird nach einem bevorzugten Verfahren in einem Bereich bis maximal $250^\circ C$ bevorzugt von 20 bis $250^\circ C$, besonders bevorzugt von 20 bis $150^\circ C$ eingestellt.

Vorteilhafterweise wird in einem besonders bevorzugten Verfahren die HCl-Oxidation bei erhöhtem Druck, insbesondere einem Druck von bis zu 25 bar, bevorzugt bis 10 bar durchgeführt.
30 Dies erleichtert beispielsweise die Ankopplung an vorhergehende andere HCl-Oxidationsstufen, die bloße katalysierte Oxidationsreaktionen von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff enthaltenden Gasen sind.

Eine mögliche Ausführungsform ist eine Erweiterung des neuen Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die photokatalytische HCl-Oxidation mit einem oder mehreren anderen Typen von HCl-Oxidationsreaktionen ausgewählt aus der Reihe: katalytische Gasphasenoxidation, thermische Gasphasenoxidation und Elektrolyse von HCl Gas, kombiniert und als weitere Stufe, der einen oder mehreren anderen HCl-Oxidationsreaktionen nachgeordnet durchgeführt wird.

Die andere HCl-Oxidationsreaktion ist bevorzugt eine thermokatalysierte Oxidationsreaktion von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff enthaltenden Gasen (Deacon-Reaktion).

Eine mögliche bevorzugte Ausführungsform besteht aus einer Kombination einer katalysierten Deacon-Reaktion, die bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei mindestens 300°C betrieben wird, mit einer nachgeschalteten photokatalytischen Oxidation bei niedriger Temperatur, insbesondere <300 °C.

Während die thermokatalytische HCl-Oxidation mit molekularem Sauerstoff (O₂) an den üblichen Deacon-Katalysatoren (CuCl₂, FeCl₃, Cr₂O₃, RuO₂, CeO₂, etc.) eine Reaktionstemperatur von typischerweise 300 °C und mehr erfordert, wurde überraschend gefunden, dass an einigen Katalysatoren mittels photokatalytischer HCl-Oxidation eine schnelle und glatte Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor bereits bei viel niedrigerer Temperatur, besonders bevorzugt bei 20 bis 150 °C, möglich ist.

Es wurde gefunden, dass eine Vielzahl von heterogenen Katalysatoren, die insbesondere Metalle bzw. Metallverbindungen der 1., 3., 6., 7. und 8. Nebengruppe des Periodensystems enthalten, diese Reaktion unterstützt. Ein besonders bevorzugter Katalysator für die photokatalytische HCl-Oxidation besteht beispielsweise aus Rutheniumoxid auf Titandioxid. Dieser Katalysator kann identisch sein mit dem auch bei hohen Temperaturen wirksamen Deacon-Katalysator, der insbesondere für die eventuell vorgeschaltete andere thermokatalytische HCl-Oxidation verwendet wird.

Verschiedene Metalle und Metallverbindungen lassen sich durch UV-Licht anregen, um Reaktionen photochemisch zu katalysieren. Als Beispiel sei die photokatalytische Oxidation von CO an Titandioxid geträgerten Katalysatoren aufgeführt (doi:10.1016/S0926-3373(03)00162-0). Dabei wird das photoaktive Material durch Licht einer definierten Wellenlänge angeregt. In diesem angeregten Zustand kann das Material molekularen Sauerstoff (O₂) in eine aktive Sauerstoffspezies umwandeln, welche dann mit einem anderen Stoff reagieren kann, diesen also oxidiert.

Bei der erfindungsgemäßen photokatalysierten HCl-Oxidation wurde überraschend gefunden, dass sich ein üblicher Deacon-Katalysator (z.B. CuCl₂, FeCl₃, Cr₂O₃, RuO₂, CeO₂, etc. wie oben beschrieben) auf einem photoaktivem Material, wie einem Übergangsmetalloxid oder einem Halbleiter (AlCuO₂, Al_xGa_yIn_{1-x-y}N, Al_xIn_{1-x}N, AlN, B₆O, BaTiO₃, CdS, CeO₂, Fe₂O₃, GaN,

Hg₂SO₄, In_xGa_{1-x}N, In₂O₃, KTaO₃, LiMgN, NaTaO₃, Nb₂O₅, NiO, PbHfO₃, PbTiO₃, PbZrO₃, Sb₄Cl₂O₅, Sb₂O₃, SiC, SnO₂, SrCu₂O₂, SrTiO₃, TiO₂, WO₃, ZnO, ZnS, ZnSe) durch Bestrahlung mit UV-Licht aktivieren lässt, so dass die photokatalysierte HCl-Oxidation schon bei sehr niedriger Temperatur und bei hohen Umsatzgraden möglich ist.

- 5 Durch die neue photokatalysierte HCl-Oxidation bei niedrigen Reaktionstemperaturen kann das thermodynamische Gleichgewicht der HCl-Oxidationsreaktion weit auf die Seite der Reaktionsprodukte Chlor und Wasser verschoben werden. Die bei hohem HCl-Umsetzungsgrad im Produktstrom verbleibenden geringen Mengen an Chlorwasserstoff erfordern keine aufwändige Rückgewinnung. Sie können durch eine einfache Wasserwäsche entfernt werden. Dies vereinfacht
10 zusätzlich die Produktaufarbeitung und verbessert so die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

- Besonders bevorzugt wird die neue oben bereits beschriebene photokatalysierte HCl-Oxidation in Kombination mit der auch als Deacon-Prozess bekannten, thermokatalysierten Gasphasen-Reaktion mit molekularem Sauerstoff eingesetzt. Hierbei wird Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in einer exothermen Gleichgewichtsreaktion an einem Katalysator zu Chlor oxidiert, wobei Wasserdampf
15 als Nebenprodukt anfällt. Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 250 bis 500°C, der übliche Reaktionsdruck beträgt 1 bis 25 bar. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist es zweckmäßig, bei möglichst niedrigen Temperaturen zu arbeiten, bei denen der Katalysator noch eine ausreichende Aktivität aufweist. Ferner ist es zweckmäßig, Sauerstoff in überstöchiometrischen Mengen zum Chlorwasserstoff einzusetzen. Üblich ist beispielsweise ein zwei- bis
20 vierfacher Sauerstoff-Überschuss. Da keine Selektivitätsverluste zu befürchten sind, kann es wirtschaftlich vorteilhaft sein, bei relativ hohem Druck und dementsprechend bei gegenüber Normaldruck längerer Verweilzeit zu arbeiten.

- Geeignete bevorzugte Katalysatoren für das Deacon-Verfahren umfassen Rutheniumoxid, Rutheniumchlorid oder andere Rutheniumverbindungen auf Siliziumdioxid, Aluminiumoxid,
25 Titandioxid, Zinndioxid oder Zirkondioxid als Träger und Ceroxid, Cerchlorid oder andere Cerverbindungen auf Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zinndioxid, Zirkondioxid als Träger. Geeignete Katalysatoren können beispielsweise durch Aufbringen von Rutheniumchlorid auf den Träger und anschließendes Trocknen oder Trocknen und Kalzinieren erhalten werden. Geeignete Katalysatoren können ergänzend zu oder an Stelle einer Rutheniumverbindung auch
30 Verbindungen anderer Edelmetalle, beispielsweise Gold, Palladium, Platin, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer oder Rhenium enthalten. Geeignete Katalysatoren können ferner Chrom(III)oxid enthalten.

- Die thermisch katalysierte Chlorwasserstoff-Oxidation kann adiabatisch oder bevorzugt isotherm oder annähernd isotherm, diskontinuierlich, bevorzugt aber kontinuierlich als Fließ- oder
35 Festbettverfahren, bevorzugt als Festbettverfahren, besonders bevorzugt in Rohrbündelreaktoren an

Heterogenkatalysatoren bei einer Reaktortemperatur von 180 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C, besonders bevorzugt 220 bis 350°C und einem Druck von 1 bis 25 bar (1000 bis 25000 hPa), bevorzugt 1,2 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1,5 bis 17 bar und insbesondere 2,0 bis 15 bar durchgeführt werden.

- 5 Übliche Reaktionsapparate, in denen die katalysierte Chlorwasserstoff-Oxidation durchgeführt wird, sind Festbett- oder Wirbelbettreaktoren. Die katalysierte Chlorwasserstoff- Oxidation kann bevorzugt auch mehrstufig durchgeführt werden.

- Bei der isothermen oder annähernd isothermen Fahrweise können auch mehrere, also 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3, in Reihe geschaltete
10 Reaktoren mit zusätzlicher Zwischenkühlung eingesetzt werden. Der Chlorwasserstoff kann entweder vollständig zusammen mit dem Sauerstoff vor dem ersten Reaktor oder über die verschiedenen Reaktoren verteilt zugegeben werden. Diese Reihenschaltung einzelner Reaktoren kann auch in einem Apparat zusammengeführt werden.

- Eine weitere bevorzugte Ausführungsform einer für das Verfahren geeigneten Vorrichtung besteht
15 darin, dass man eine strukturierte Katalysatorschüttung einsetzt, bei der die Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung ansteigt. Eine solche Strukturierung der Katalysatorschüttung kann durch unterschiedliche Tränkung der Katalysatorträger mit Aktivmasse oder durch unterschiedliche Verdünnung des Katalysators mit einem Inertmaterial erfolgen. Als Inertmaterial können beispielsweise Ringe, Zylinder oder Kugeln aus Titandioxid, Zirkondioxid oder deren Gemischen,
20 Aluminiumoxid, Steatit, Keramik, Glas, Graphit oder Edelstahl eingesetzt werden. Beim bevorzugten Einsatz von Katalysatorformkörpern sollte das Inertmaterial bevorzugt ähnliche äußeren Abmessungen haben.

- Als Katalysatorformkörper eignen sich Formkörper mit beliebigen Formen, bevorzugt sind
25 Tabletten, Ringe, Zylinder, Sterne, Wagenräder oder Kugeln, besonders bevorzugt sind Ringe, Zylinder oder Sternstränge als Form.

- Als Heterogenkatalysatoren eignen sich insbesondere Rutheniumverbindungen oder Kupferverbindungen auf Trägermaterialien, die auch dotiert sein können, bevorzugt sind
gegebenenfalls dotierte Rutheniumkatalysatoren. Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise Siliziumdioxid, Graphit, Titandioxid mit Rutil- oder Anatas-Struktur, Zinndioxid, Zirkondioxid,
30 Aluminiumoxid oder deren Gemische, bevorzugt Titandioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, besonders bevorzugt γ - oder δ -Aluminiumoxid oder deren Gemische.

Die Kupfer- bzw. die Rutheniumträgerkatalysatoren können beispielsweise durch Tränkung des Trägermaterials mit wässrigen Lösungen von CuCl_2 bzw. RuCl_3 und gegebenenfalls eines

Promotors zur Dotierung, bevorzugt in Form ihrer Chloride, erhalten werden. Die Formgebung des Katalysators kann nach oder bevorzugt vor der Tränkung des Trägermaterials erfolgen.

5 Zur Dotierung der Katalysatoren eignen sich als Promotoren Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, bevorzugt Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Kalium, Erdalkalimetalle wie Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, bevorzugt Magnesium und Calcium, besonders bevorzugt Magnesium, Seltenerdmetalle wie Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, bevorzugt Scandium, Yttrium, Lanthan und Cer, besonders bevorzugt Lanthan und Cer, oder deren Gemische.

10 Die Formkörper können anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400°C, bevorzugt 100 bis 300°C beispielsweise unter einer Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre getrocknet und gegebenenfalls kalziniert werden. Bevorzugt werden die Formkörper zunächst bei 100 bis 150°C getrocknet und anschließend bei 200 bis 400°C kalziniert.

Der Umsatz an Chlorwasserstoff im einfachen Durchgang kann bevorzugt auf 15 bis 90 %, bevorzugt 40 bis 85%, besonders bevorzugt 50 bis 70% begrenzt werden.

15 In einer besonders bevorzugten Variante des neuen Verfahrens wird zunächst der Hauptanteil der HCl-Oxidation insbesondere bis zu einem HCl-Umsatz von mindestens 70%, bevorzugt bis mindestens 80% in dem anderen katalysierten Oxidationsprozess durchgeführt wird, der der photokatalysierten HCl-Oxidation mit UV-Strahlung vorgeschaltet ist.

20 Das Volumenverhältnis von Chlorwasserstoff zu Sauerstoff am Reaktoreintritt beträgt bevorzugt 1:1 bis 20:1, bevorzugt 1:1 bis 8:1, besonders bevorzugt 1:1 bis 5:1.

Das mit dem neuen Verfahren hergestellte Chlor wird in Produktionsverfahren zur Herstellung von Polymeren wie Polyurethanen und PVC weiter verwendet, die als Nebenprodukt den Chlorwasserstoff für das neue Oxidationsverfahren liefern.

25 Die Erfindung wird nachfolgend durch die Beispiele, welche jedoch keine Beschränkung der Erfindung darstellen, näher erläutert.

Beispiele**Beispiel 1 (Erfindungsgemäß)**

Ein Katalysator bestehend aus Rutheniumoxid geträgert auf Titandioxid wurde in einer Festbettschüttung in einem Ringspalt-Quarz-Photoreaktor (Ringspaltdurchmesser 7 mm) vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einem Gasgemisch aus 0,25 L/h (Standardbedingungen STP) Chlorwasserstoff, 1 L/h (STP) Sauerstoff und 10 L/h Stickstoff (STP) durchströmt. Der Quarz-Photoreaktor wurde von außen mit einem 5 m UV-LED-Lichtband (12W/meter) mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. Nach 1 h wurde der Produktgasstrom für 15 min in 30 Gew.-%ige Kaliumiodidlösung geleitet. Das entstandene Iod wurde anschließend mit 0,1 N Thiosulfat-Maßlösung zurücktitriert, um die eingeleitete Chlormenge festzustellen. Es wurde ein Chlorwasserstoffumsatz von 90,1 % gemessen.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Ein Katalysator bestehend aus Rutheniumoxid geträgert auf Titandioxid wurde in einer Festbettschüttung in einem Ringspalt-Quarz-Photoreaktor (Ringspaltdurchmesser 7 mm) vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einem Gasgemisch aus 1 L/h (Standardbedingungen STP) Chlorwasserstoff, 4 L/h (STP) Sauerstoff und 5 L/h Stickstoff (STP) durchströmt. Es wurde kein UV-Licht in den Reaktor eingestrahlt. Nach 2 h wurde der Produktgasstrom für 30 min in 30 Gew.-%ige Kaliumiodidlösung geleitet. Das entstandene Iod wurde anschließend mit 0,1 N Thiosulfat-Maßlösung zurücktitriert, um die eingeleitete Chlormenge festzustellen. Es wurde ein Chlorwasserstoffumsatz von 0,0 % gemessen.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Ein Titandioxid (DMS2005-0260) wurde in einer Festbettschüttung in einem Ringspalt-Quarz-Photoreaktor (Ringspaltdurchmesser 7 mm) vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einem Gasgemisch aus 1 L/h (Standardbedingungen STP) Chlorwasserstoff, 4 L/h (STP) Sauerstoff und 5 L/h Stickstoff (STP) durchströmt. Der Quarz-Photoreaktor wurde von außen mit einem 5 m UV-LED-Lichtband (12W/meter) mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. Nach 2 h wurde der Produktgasstrom für 30 min in 30 Gew.-%ige Kaliumiodidlösung geleitet. Das entstandene Iod wurde anschließend mit 0,1 N Thiosulfat-Maßlösung zurücktitriert, um die eingeleitete Chlormenge festzustellen. Es wurde ein Chlorwasserstoffumsatz von 0,2 % gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur heterogen photokatalysierten Oxidation von Chlorwasserstoff mittels einer UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gasgemisch wenigstens aus Chlorwasserstoff, Sauerstoff und ggf. weiteren Nebenbestandteilen erzeugt und über einen festen Photo-Katalysator geleitet wird und die Reaktion auf der Oberfläche des Katalysators durch Einwirkung von UV-Strahlung in einem selektiven Energiebereich gestartet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Photo-Katalysator mindestens ein photoaktives Material wie ein Übergangsmetall oder Übergangsmetalloxid oder ein Halbleitermaterial aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Photo-Katalysator als zusätzliche katalytische Aktivkomponente (Co-Katalysator) Metalle der 1., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente oder Oxide, Oxidchloride oder Chloride der Metalle der 1., 3., 6., 7. oder 8. Nebengruppe, oder Mischungen dieser Metalle oder Metallverbindungen aufweist, bevorzugt mindestens eine Verbindung aus der Reihe: CuCl_2 , FeCl_3 , Cr_2O_3 , Chromoxidchlorid, RuO_2 , Rutheniumoxidchlorid, RuCl_2 , CeO_2 und Ceroxidchlorid.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Photokatalysator als photoaktives Material eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Reihe: AlCuO_2 , $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$, $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$, AlN , B_6O , BaTiO_3 , CdS , CeO_2 , Fe_2O_3 , GaN , Hg_2SO_4 , $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, In_2O_3 , KTaO_3 , LiMgN , NaTaO_3 , Nb_2O_5 , NiO , PbHfO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 , $\text{Sb}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$, Sb_2O_3 , SiC , SnO_2 , SrCu_2O_2 , SrTiO_3 , TiO_2 , WO_3 , ZnO , ZnS , ZnSe , bevorzugt CeO_2 , SnO_2 oder TiO_2 enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die photokatalytische HCl-Oxidation mit UV-Strahlung bei erhöhtem Druck, insbesondere einem Druck von bis zu 25 bar, bevorzugt bis 10 bar durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur der photokatalytischen HCl-Oxidation mit UV-Strahlung maximal 250°C beträgt, bevorzugt von 20 bis 250°C , besonders bevorzugt 20 bis 150°C .
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die photokatalytische HCl-Oxidation mit einem oder mehreren anderen Typen von HCl-Oxidationsreaktionen ausgewählt aus der Reihe: katalytische Gasphasenoxidation, thermische Gasphasenoxidation und Elektrolyse von HCl Gas, kombiniert und als weitere Stufe der einen oder mehreren anderen HCl-Oxidationsreaktionen nachgeordnet durchgeführt wird.

- 12 -

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als andere HCl-Oxidationsreaktion die katalysierte Oxidationsreaktion von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff enthaltenden Gasen angewendet wird.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst der Hauptanteil der HCl-Oxidation insbesondere bis zu einem HCl-Umsatz von mindestens 70%, bevorzugt bis mindestens 80% in dem anderen katalysierten Oxidationsprozess durchgeführt wird, der der photokatalysierten HCl-Oxidation mit UV-Strahlung vorgeschaltet ist.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-Strahlung für die photokatalysierte Oxidation einen Energiebereich von 3,2 bis 4 eV, bevorzugt von 3,26 bis 3,94 eV, umfasst.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Co-Katalysator für die photokatalysierte Oxidation ein oder mehrere Katalysatoren ausgewählt aus der Reihe: Rutheniumoxid, Rutheniumchlorid und Rutheniumoxidchlorid eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als UV-Lichtquelle für die UV-Strahlung eine UV-LED-Lampe verwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/061053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B7/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 88 309 A1 (W. KOCHMANN, S. BRAUN, H. JAHN) 5 March 1972 (1972-03-05) cited in the application	1-3,5-9, 12
Y	column 2, line 6 - column 3, line 25; examples 1-6	4,11
X	US 2007/269365 A1 (WEBER RAINER [DE] ET AL) 22 November 2007 (2007-11-22)	1,5-10, 12
Y	paragraph [0034] - paragraph [0039]	4,11
Y	US 2007/292336 A1 (WOLF AUREL [DE] ET AL) 20 December 2007 (2007-12-20) examples 1-2,4	4,11
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2017

Date of mailing of the international search report

05/07/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cristescu, Ioana

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/061053

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/020345 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; STELTER EBERHARD [DE]; KOPINKE FRANK-DI) 25 February 2010 (2010-02-25) cited in the application claims 1-3; example 4 -----	4, 11
X	US 2011/270003 A1 (WEISS MICHAEL JOSEPH [US]) 3 November 2011 (2011-11-03) paragraphs [0009], [0026] - paragraph [0032] -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/061053

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 88309	A1	05-03-1972	NONE	
US 2007269365	A1	22-11-2007	DE 102006022761 A1 TW 200811087 A US 2007269365 A1 WO 2007131700 A1	22-11-2007 01-03-2008 22-11-2007 22-11-2007
US 2007292336	A1	20-12-2007	BR PI0711895 A2 CN 101448735 A DE 102006024543 A1 EP 2027062 A2 JP 2009537446 A KR 20090020635 A RU 2008150595 A TW 200808655 A US 2007292336 A1 WO 2007134721 A2	10-01-2012 03-06-2009 29-11-2007 25-02-2009 29-10-2009 26-02-2009 27-06-2010 16-02-2008 20-12-2007 29-11-2007
WO 2010020345	A1	25-02-2010	DE 102008038032 A1 WO 2010020345 A1	18-02-2010 25-02-2010
US 2011270003	A1	03-11-2011	AU 2008256606 A1 CA 2687589 A1 CN 101765574 A CO 6251310 A2 EA 200970992 A1 EC SP099748 A EP 2148846 A1 JP 2010528054 A KR 20100027141 A NZ 581216 A TN 2009000485 A1 US 2009127163 A1 US 2011270003 A1 WO 2008148113 A1 ZA 200908155 B	04-12-2008 04-12-2008 30-06-2010 21-02-2011 30-06-2010 26-02-2010 03-02-2010 19-08-2010 10-03-2010 30-06-2011 31-03-2011 21-05-2009 03-11-2011 04-12-2008 28-07-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01B7/04
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 88 309 A1 (W. KOCHMANN, S. BRAUN, H. JAHN) 5. März 1972 (1972-03-05) in der Anmeldung erwähnt	1-3,5-9, 12
Y	Spalte 2, Zeile 6 - Spalte 3, Zeile 25; Beispiele 1-6	4,11
X	US 2007/269365 A1 (WEBER RAINER [DE] ET AL) 22. November 2007 (2007-11-22)	1,5-10, 12
Y	Absatz [0034] - Absatz [0039]	4,11
Y	US 2007/292336 A1 (WOLF AUREL [DE] ET AL) 20. Dezember 2007 (2007-12-20) Beispiele 1-2,4	4,11
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cristescu, Ioana

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2010/020345 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; STELTER EBERHARD [DE]; KOPINKE FRANK-DI) 25. Februar 2010 (2010-02-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3; Beispiel 4 -----	4,11
X	US 2011/270003 A1 (WEISS MICHAEL JOSEPH [US]) 3. November 2011 (2011-11-03) Absätze [0009], [0026] - Absatz [0032] -----	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/061053

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 88309	A1	05-03-1972	KEINE
US 2007269365	A1	22-11-2007	DE 102006022761 A1 22-11-2007 TW 200811087 A 01-03-2008 US 2007269365 A1 22-11-2007 WO 2007131700 A1 22-11-2007
US 2007292336	A1	20-12-2007	BR PI0711895 A2 10-01-2012 CN 101448735 A 03-06-2009 DE 102006024543 A1 29-11-2007 EP 2027062 A2 25-02-2009 JP 2009537446 A 29-10-2009 KR 20090020635 A 26-02-2009 RU 2008150595 A 27-06-2010 TW 200808655 A 16-02-2008 US 2007292336 A1 20-12-2007 WO 2007134721 A2 29-11-2007
WO 2010020345	A1	25-02-2010	DE 102008038032 A1 18-02-2010 WO 2010020345 A1 25-02-2010
US 2011270003	A1	03-11-2011	AU 2008256606 A1 04-12-2008 CA 2687589 A1 04-12-2008 CN 101765574 A 30-06-2010 CO 6251310 A2 21-02-2011 EA 200970992 A1 30-06-2010 EC SP099748 A 26-02-2010 EP 2148846 A1 03-02-2010 JP 2010528054 A 19-08-2010 KR 20100027141 A 10-03-2010 NZ 581216 A 30-06-2011 TN 2009000485 A1 31-03-2011 US 2009127163 A1 21-05-2009 US 2011270003 A1 03-11-2011 WO 2008148113 A1 04-12-2008 ZA 200908155 B 28-07-2010